

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10237405 A

(43) Date of publication of application: 08.09.88

(51) Int. Cl:

C09J123/08
//(C09J123/08 , C09J131/04)

(21) Application number: 09043414

(71) Applicant: TOSOH CORP

(22) Date of filing: 27.02.87

(72) Inventor: MIZU MASUMI
YAMASHITA TARO

(54) ADHESIVE COMPOSITION

SOLUTION: This compen. contains 5-25wt.% ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.870-0.910g/cm³ and 5-30wt.% ethylene-vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content of 8-42wt.% and a melt flow rate (at 180°C under a load of 2160g) of 0.1-70g/10min.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive compen. of which the heat seal layer can be easily formed by extrusion and which is excellent esp. in adhesion to polypropylene and is useful as a heat sealant layer for a lid of a polypropylene-made container.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-237405

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 123/08
II (C 0 9 J 123/08
131:04)

識別記号

F I
C 0 9 J 123/08

(21)出願番号 特願平9-43414

(22)出願日 平成9年(1997)2月27日

(71)出願人 000003300
東ソ一株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72)発明者 水 真道
三重県四日市市別名3-10-4
(72)発明者 山下 太郎
三重県四日市市西坂部町3778-2

(54)【発明の名称】 接着性組成物

(57)【要約】

【課題】押出成形によってヒートシール層の形成が容易な接着性組成物であり、特にポリプロピレンとの接着性に優れ、ポリプロピレン製容器の蓋材のヒートシーラント層として有用である接着性組成物を提供する。

【解決手段】(a)密度0.870～0.910g/cm³のエチレン・α-オレフィン共重合体と(b)酢酸ビニル含量が8～42重量%であり、190℃, 2160gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1～7.0g/10分であるエチレン・酢酸ビニル共重合体からなり、かつエチレン・α-オレフィン共重合体が5～95重量%であり、エチレン・酢酸ビニル共重合体が5～30重量%である接着性組成物を用いる。

(2)

特開平10-237405

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 密度0.880~0.910 g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体と、(b) 酢酸ビニル含量が8~42重量%であり、190°C, 2160 gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~70 g/10分であるエチレン・酢酸ビニル共重合体からなり、かつエチレン・ α -オレフィン共重合体が70~95重量%であり、エチレン・酢酸ビニル共重合体が5~30重量%である接着性組成物。

【請求項2】エチレン・ α -オレフィン共重合体が、(i) α -オレフィンの炭素数が3~20であり、(ii) 190°C, 2160 gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~20 g/10分の範囲である請求項1に記載の接着性組成物。

【請求項3】エチレン・ α -オレフィン共重合体が、(i) ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3以下であり、(ii) 示差走査型熱量計(DSC)の測定より得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度(T_m(°C))と¹³C-NMRスペクトルの測定から求められる炭素数1000個当たりの短鎖分岐数(SCB)とが下記(1)式で示される関係を満たすことを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の接着性組成物。

$$T_m < -1.8 \times SCB + 138 \quad (1)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン・ α -オレフィン共重合体とエチレン・酢酸ビニル共重合体からなる接着性組成物に関するものである。更に詳しくは、押出成形によってヒートシール層の形成が容易な接着性組成物に関する。この接着性組成物は、特にポリプロピレンとの接着性に優れ、ポリプロピレン製容器の蓋材のヒートシーラント層として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】各種の乳製品、飲料、豆腐等の食品を封入する容器には、ポリプロピレン製の容器が多用されており、前記容器には、蓋材用基材に対してヒートシーラント層が積層されている蓋材が利用されている。

【0003】前述の蓋材における熱融着性のヒートシーラント層として、例えば、

- 1) エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体等による厚さ10μ以下の中層からなり、易開封性の熱接着部が得られるようにされているもの、
- 2) スチレン系樹脂やエチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂によって厚さ20μ程度に形成されているもの、
- 3) 低結晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体とスチレン・ブタジエンプロック共重合体との混合樹脂によって形成されているもの、等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、押出成形によってヒートシール層の形成が容易な接着性組成物であり、特にポリプロピレンとの接着性に優れ、ポリプロピレン製容器の蓋材のヒートシーラント層として有用な接着性組成物を見出すことを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために範囲検討を行った結果、密度が0.880~0.910 g/cm³の範囲にある特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体(以下、これを[A]という)と酢酸ビニル含量が8~42重量%であり、190°C, 2160 gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~70 g/10分であるエチレン・酢酸ビニル共重合体(以下、これを[B]という)を配合した組成物が特にポリプロピレンとの接着性に優れていることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は、[A]と[B]からなる組成物であり、該組成物にしめる[A]が70~95重量%であり、[B]が5~30重量%配合してなる接着性組成物である。

【0007】

【発明の実施の態様】本発明において用いられる[A]は、密度が0.880~0.910 g/cm³であるエチレン・ α -オレフィン共重合体であればいかなるものも用いることが可能であり、好ましくは密度が0.895~0.905 g/cm³であるエチレン・ α -オレフィン共重合体である。密度が0.880 g/cm³未満では樹脂組成物の耐熱性が劣り、また密度が0.910 g/cm³を超えると得られる樹脂組成物の接着性が劣る。また、190°C, 2160 gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~20 g/10分の範囲にあるものが好ましい。メルトフローレートが0.1 g/10分未満または20 g/10分を超えると得られる樹脂組成物の成形性が劣る。

【0008】さらに、該エチレン・ α -オレフィン共重合体は、特に接着性を阻害する低分子量成分が少ないことからゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3以下であることが好ましい。

【0009】また、該エチレン・ α -オレフィン共重合体は、均一な組成分布を有することから、特に低温シール性が良好であるため示差走査型熱量計(DSC)の測定より得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度(T_m(°C))と¹³C-NMRスペクトルの測定から求められる炭素数1000個当たりの短鎖分岐数(SCB)とが下記(1)式で示される関係を満たすものであることが好ましい。

【0010】

(3)

特開平10-237405

$$T_m < -1.8 \times SCB + 138 \quad (1)$$

本発明において用いられる[A]は、密度0.880～0.910 g/cm³であるエチレン・ α -オレフィン共重合体であればいかなるものも用いることが可能である。そして、特に上記の特性を満足するエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることが好ましい。このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が周期律表IVb～VIb族の遷移金属、例えば、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムに配位したメタロセン化合物とアルモキサンを組み合わせた触媒または、上記メタロセン化合物およびメタロセン化合物をイオン化し、カチオン性のメタロセン化合物を生成させることができることにより製造することができる。

【0011】上記触媒系を用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法としては、気相法、スラリー法、溶液法、高圧イオン重合法などを挙げることができる。中でも生成するエチレン・ α -オレフィン共重合体の融点以上280℃までの温度で重合を行う溶液法、高圧イオン重合法で製造することが好ましく、特に本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体としては、高圧イオン重合法で製造することが好ましい。なお、高圧イオン重合法とは、特開昭56-18607号、特開昭58-225106号各公報に記載されているような圧力が200 kgf/cm²以上、好ましくは300～2000 kgf/cm²、温度125℃以上、好ましくは130～250℃、特に好ましくは150～200℃の反応条件下で行われるエチレン系重合体の連続的製造法である。

【0012】エチレンと共重合される α -オレフィンの炭素数は3～20であり、このような α -オレフィンとしては、例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4、4-ジメチルペンテ-1、オクタデセン等が挙げられる。これら α -オレフィンの中でも1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1を用いることが好ましく、特に好ましくは接着強度が高く、かつ強度の安定している1-ヘキセンである。

【0013】本発明において用いられる[B]は、酢酸ビニル含量が8～42重量%であり、190℃、2160 gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1～70 g/10分であるエチレン・酢酸ビニル共重合体であればいかなるものも用いることが可能である。さらに酢酸ビニル含量が15～25重量%であるエチレン・酢酸ビニル共重合体が好ましく、またメルトフローレートが2～25 g/10分であるエチレン・酢酸ビニル共重合体が好ましい。

【0014】この[B]の酢酸ビニル含量が8重量%未

満では接着強度が劣り、またメルトフローレートが0.1 g/10分未満または70 g/10分を超えると得られる樹脂組成物の成形性及び接着性が劣る。

【0015】更に[B]の配合割合は5～30重量%が好ましく、5重量%未満ではポリプロピレンとの接着性が低下する。また、30重量%を超える配合割合では、該組成物の溶融粘度が低くなり加工性が低下し、耐ポリ性においても不利である。本発明の接着性組成物は、[A]と[B]を上記配合割合で均一に混練するにより得ることができる。

【0016】本発明の接着性組成物は、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて一般的に用いられる補助添加成分、例えば酸化防止剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、顔料、染料等を添加していくてもよい。

【0017】本発明の接着性組成物は一般的な製造方法により得ることができ、例えば[A]と[B]を上記配合割合でヘンシェルミキサー、コニカルブレンダー、Vブレンダー等を用いたドライブレンド等の方法などが採用される。また、より均一に混練するために単軸または多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサー、ロール混練機等で混練する方法が好ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】～合成例～

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド：N, N-ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート：トリイソブチルアルミニウム=1:2:250（モル比）よりなる触媒を調整し、該触媒系を用い、重合温度150～175℃、重合圧力900 kgf/cm²でエチレンと1-ヘキセンの共重合を行い、エチレン・1-ヘキセン共重合体（1）を得た。

【0020】得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体（1）を下記の方法で測定した。

【0021】密度：JIS K6760（1981年）に準拠して、23℃に保った密度勾配管を用いて測定した。

【0022】メルトフローレート（MFR）：JIS K7210（1976年）に準拠して測定した。

【0023】重量平均分子量（M_w）、数平均分子量（M_n）：M_w、M_nは日本ミリポア（株）製150℃ ALC/GPC（カラム：東ソー（株）製、GMH R-H（S）、7.8 mm ID×30 cmを3本、溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン、温度：140℃、流量：1.0 ml/分、注入濃度1 mg/ml（注入量300 μl））を用いるゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。なお、カラム溶出体積は東ソー（株）製標準ポリスチレンを用い

(4)

特開平10-237405

て、ユニバーサルキャリブレーション法により校正した。

【0024】短鎖分岐数 (SCB)：オルトジクロロベンゼンを溶媒とした溶液を用い、100 MHzで、¹³C-NMRスペクトル (日本電子 (株) 製 JNM GX 400) 測定により算出した。

【0025】融点：示差走査型熱量計 (DSC) (バーキンエルマー社製 DSC-7) を用いて測定した。DSC 炉内で試料を 200°C で 5 分間溶融させた後、10 °C/分の速度で温度を 30°C まで下げて固化 (結晶化) させた試料について、10°C/分の速度で昇温させて得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 (T_m (°C)) を測定した。

【0026】得られた結果を表1 (エチレン・1-ヘキセン共重合体 (1)) 及び表2 (エチレン・1-ヘキセン共重合体 (2)) に示す。

【0027】～参考例～

表3 に市販品エチレン・酢酸ビニル共重合体 (3) (東ソー (株) 製、商品名ウルトラセン633; 密度 0.939 g/cm³、メルトフローレート 20.0 g/10 分、酢酸ビニル含量 20%) を合成例と同様の測定を行った結果を示す。

【0028】実施例1～3

合成例で得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体

(1) と市販品エチレン・酢酸ビニル共重合体 (3) を (1) : (3) = 75 : 25 (実施例1)、80 : 20 (実施例2)、90 : 10 (実施例3) の組成として、Vブレンダーで混合し、40 mm 単軸押出機 (フルフライトスクリュー)、設定温度 180°C でスクリュー冷却しながら混練造粒し接着性組成物を得た。

【0029】次にこの接着性組成物を複合基材 (延伸ポリエチレン/ポリエチレン = 12/25 (μm)) のポリエチレン面に対し、30 μm の厚さでラミネートし評価試料フィルムとした。このフィルムと PP シート (縦 80 mm × 横 100 mm × 厚み 0.35 mm) を温度 160°C、圧力 2 kgf/cm²、時間 1 秒の条件でヒートシールし、オートグラフ (島津製作所 (株) 製) を用い剥離速度 300 mm/分で 90° 剥離したときの界面剥離強度を測定した。

【0030】耐ボイル性試験を下記のようにして行った。射出成形されたポリプロピレン製カップ (内容積 135 ml) に水 105 ml を入れ、この評価試料フィル

エチレン・1-ヘキセン共重合体 (1) (合称P)

記号	密度 (g/cm ³)	MFR (g/10分)	Mw/Mn	短鎖分岐数 (/1000°C)	融点 (T _m) (°C)
(1)	0.904	2.5	1.8	22.4	93

【0036】

ムを蓋材として、温度 160°C、圧力 2 kgf/cm²、時間 1 秒の条件でヒートシールした。この状態のものを 90°C の恒温水槽中に入れ、30 分間放置してから取り出し、カップ内に存在する空気の膨張によって、蓋材シール部に剥がれが発生していないかどうかを調べた。測定試料 10 個の中、90°C、30 分間ボイル後ににおいても破損していない試料の数で示す。その結果を表4 に示す。本発明に係わる樹脂組成物はいずれもヒートシール材料として、良好な性能を示している。また、ラミネートの耐ボイル試験においても、ラミネート蓋材には剥がれがみられず、優れた耐ボイル性を有することが認められた。

【0031】比較例1

合成例エチレン・1-ヘキセン共重合体 (2) を用いて、実施例1 と同様の組成 (2) : (3) = 75 : 25 で測定、評価を行った。その結果を表4 に示す。この樹脂組成物は、ヒートシール強度に劣る。

【0032】比較例2

合成例エチレン・1-ヘキセン共重合体 (1) 単独を用いて、実施例1 と同様の測定、評価を行った。その結果を表4 に示す。ヒートシール強度は十分に大きく、また内容物保護性の点でも優れているが開封し難く、開封部に蓋材のシール層フィルムの断片が残存するという欠点がある。

【0033】比較例3～4

合成例で得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体 (1) と市販品エチレン・酢酸ビニル共重合体 (3) を (1) : (3) = 98 : 2 (比較例3)、65 : 35 (比較例4) の組成として、実施例1 と同様の測定、評価を行った。その結果を表4 に示す。比較例3は、ヒートシール強度は十分に大きく、また内容物保護性の点でも優れているが開封し難く、開封部に蓋材のシール層フィルムの断片が残存するという欠点がある。また比較例4は、耐ボイル性に劣り、ボイル処理を必要とする用途に用いるには適当ではない。

【0034】比較例5

市販品エチレン・酢酸ビニル共重合体 (3) 単独を用いて、実施例1 と同様の測定、評価を行った。その結果を表4 に示す。この樹脂組成物は、耐ボイル性に劣り、ボイル処理を必要とする用途に用いるには適当ではない。

【0035】

【表1】

【表2】

(5)

特開平10-237405

エチレン・1-ヘキセン共重合体(2) (合成分)

品名	密度 (g/cm ³)	MPR (g/10分)	Mw/Mn	低分子量 (1000°C)	融点 (Tm) (°C)
(2)	0.920	2.5	1.8	11.6	115

【0037】

【表3】

エチレン・酢酸ビニル共重合体(3) (市販品)

品名	密度 (g/cm ³)	MPR (g/10分)	融点 (Tm) (°C)
(3)	0.939	20.0	83

【0038】

【表4】

	組成物(重量%)			初期強度 (kgf/15mm)	耐ボイル性 (個/10個中)
	(1)	(2)	(3)		
実施例1	75		25	1750	10
実施例2	80		20	1500	10
実施例3	90		10	1200	9
比較例1		75	25	1300	10
比較例2	100		0	2000	10
比較例3	98		2	1900	10
比較例4	65		35	1800	7
比較例5	0		100	1500	0

【0039】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の接着性組成物は、押出成形によってヒートシール層の形成が容易な接着性組成物であり、特にポリプロピレンとの接着性に優れ、ポリプロピレン製容器の蓋材のヒートシーラント層として有用である。

【0040】また剥離時にヒートシール面から界面剥離を起こしていわゆるピーラブル性を示すとともに、ヒートシール後のボイル殺菌処理を可能とする耐ボイル性をも示すなど、きわめて好ましい性質を有するヒートシール層を提供することができる。